

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-335538**
 (43)Date of publication of
application : **04.12.2001**

(51)Int.Cl. **C07C 67/44**
B01J 27/053
C07C 69/14
// C07B 61/00

(21)Application number :	2000-155737	(71) Applicant :	NATL INST OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY METI
(22)Date of filing :	26.05.2000	(72)Inventor :	SOMA YOSHIE MORI HAJIME MORI AYA

(54) METHOD FOR SYNTHESIZING ACETOXYACETIC ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for synthesizing acetoxyacetic acid economically, easier and under by using metal oxide catalyst carried with sulfuric acid derivatives moderate conditions.

SOLUTION: This method for synthesizing acetoacetic acid is characterized by reacting carbon monoxide, acetic acid and/or acetic anhydride with formaldehyde and/or a compound generating formaldehyde under a reaction condition in the presence of a metal oxide loaded with sulfuric acid group as a catalyst in a reaction medium.

JAPANESE

[JP,2001-335538,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL
FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

* NOTICES *

**JPO and INPIT are not responsible for
any
damages caused by the use of this
translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a synthetic method of acetoxyacetic acid, under existence of a sulfuric acid root support metallic oxide, A synthetic method of acetoxyacetic acid making carbon monoxide, acetic acid, and/or an acetic anhydride react to a compound which generates formaldehyde under formaldehyde and/or a reaction condition into a reaction medium.

[Claim 2]A synthetic method of the acetoxyacetic acid according to claim 1 which is at least one sort chosen from a group which a sulfuric acid root support metallic oxide becomes from sulfuric acid root support zirconia, a sulfuric acid root support titania, and sulfuric acid root support tin oxide.

[Claim 3]A synthetic method of the acetoxyacetic acid

according to claim 1 or 2 which is at least one sort chosen from a group which a reaction medium becomes from halogenated aliphatic hydrocarbon, halogenated aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, and aromatic hydrocarbon.

[Claim 4]A catalyst for composition of acetoxyacetic acid which consists of at least one sort chosen from a group which consists of sulfuric acid root support zirconia, a sulfuric acid root support titania, and sulfuric acid root support tin oxide.

[Translation done.]

JAPANESE

[JP,2001-335538,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM
MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. **** shows the word which can not be translated.
 3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the synthetic method of acetoxyacetic acid (acetylglycolic acid).

[0002]

[Description of the Prior Art] Acetoxyacetic acid is used as synthetic powder, when manufacturing various chemicals, such as agricultural chemicals and a finishing agent.

In the chemical industry, it is an important compound.

[0003]As a method of compounding acetoxyacetic acid, glycolic acid ethyl and acetic acid are heated with a small amount of sulfuric acid in benzene, There are a method (JP,56-63941,A) of making oxygen gas react to acetic acid under high temperature high pressure, etc. under three-ingredient coexistence of the method (Beilstein, 3, 233) of removing and compounding the water and the ethyl acetate which were produced, an alkali metal iodide, a metallic oxide or metal acetate, and iodine.

[0004] Since glycolic acid ethyl of a raw material is a substance which has inflammability by stimulativeness, the former method is not easy handling and it is expensive. The separating operation of a catalyst and output becomes the number of reagents used since catalyst ability is not

demonstrated in the latter method unless it makes three ingredients live together increases, and complicated, There are problems, like also becoming a high cost and the yield of acetoxyacetic acid which is output is low (yield of acetoxyacetic acid in an example: 1%).

Therefore, these methods cannot be said to be the method excellent in the industrial target.

[0005]"JP,11-147042,A SiO₂ / aluminum₂O₃ mole ratio uses at least

100 or more mordenites by making aliphatic aldehyde and carbon monoxide into a catalyst, The manufacturing method of the hydroxycarboxylic acid derivative making it react in a reaction medium and obtaining a hydroxycarboxylic acid derivative" is indicated. It is indicated by the above-mentioned gazette that acetoxyacetic acid is compoundable as hydroxycarboxylic acid.

[0006]However, in this method, a temperature as high as 170-200 ** is required for reaction temperature especially to obtain 100-300 ** and high yield. When using a toxic high gas like carbon monoxide, the mild thing of a reaction condition is preferred. The mordenite of the mole ratio of SiO₂/aluminum₂O₃ high high silica type is dramatically expensive compared with the usual mordenite.

[0007]As mentioned above, the method indicated in the above-mentioned gazette had a problem in respect of safety, economical efficiency, etc.

[0008]Thus, the conventional acetoxyacetic acid synthetic method had problems, like separation of the catalyst from reaction mixture or an objective product is difficult, or a severe reaction condition is required, or a raw material and a catalyst are expensive and there are.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention solves the problem of the above conventional methods, and primarily aims to provide the method of compounding acetoxyacetic acid economically under a simpler more mild condition.

[0010]

[Means for Solving the Problem]By using a specific catalyst in which it is comparatively cheap and composition is easy as a result of repeating research wholeheartedly etc., this invention person finds out a method of compounding acetoxyacetic acid with good yield under a mild reaction condition, and came to complete this invention.

[0011]That is, this invention relates to a catalyst for composition of a synthetic method of the following acetoxyacetic acid, and acetoxyacetic acid.

In a synthetic method of acetoxyacetic acid, 1. Under existence of sulfuric acid root support metallic oxide, A synthetic method of acetoxyacetic acid making carbon monoxide, acetic acid, and/or an acetic anhydride react to a compound which generates formaldehyde under formaldehyde and/or a reaction condition into a reaction medium. 2. Synthetic method of acetoxyacetic acid given in the above 1 which is at least one sort chosen from group which sulfuric acid root support

metallic oxide becomes from sulfuric acid root support zirconia, sulfuric acid root support titania, and sulfuric acid root support tin oxide.

3. Synthetic method of acetoxyacetic acid given in the above 1 or 2 which is at least one sort chosen from group which reaction medium becomes from halogenated aliphatic hydrocarbon, halogenated aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, and aromatic hydrocarbon.

4. Catalyst for composition of acetoxyacetic acid which consists of at least one sort chosen from group which consists of sulfuric acid root support zirconia, sulfuric acid root support titania, and sulfuric acid root support tin oxide.

[0012]

[Embodiment of the Invention]In the synthetic method of acetoxyacetic acid the synthetic method of acetoxyacetic acid concerning this invention, Carbon monoxide, acetic acid, and/or an acetic anhydride are made to react to the compound which generates formaldehyde under formaldehyde and/or a reaction condition under existence of a sulfuric acid root support metallic oxide into a reaction medium.

[0013]The sulfuric acid root support metallic oxide in particular used as a catalyst for composition of acetoxyacetic acid is not restricted, for example, can illustrate sulfuric acid root support zirconia, a sulfuric acid root support titania, sulfuric acid root support tin oxide, etc.

[0014]Although the holding amount in particular of the sulfuric acid root in a sulfuric acid root support metallic oxide is not restricted, it is usually about 1 to 5 % of the weight preferably about 0.5 to 10% of the weight in sulfur conversion to a metallic oxide.

[0015]Although the specific surface area in particular of a sulfuric acid root support metallic oxide is not restricted, it is usually an 80-120-m²/g grade preferably about [50-150 m²/] g as measured value by a BET adsorption method.

[0016]What was prepared by the publicly known method may be used for a sulfuric acid root support metallic oxide, and a commercial item may be used for it. A sulfuric acid root support metallic oxide can be prepared using Appl. Catal. A, 146 (1996), the method indicated to 3-32, etc., for example. A starting material can be processed with dilute sulfuric acid, and, specifically, it can prepare by the method of calcinating under oxidizing atmospheres, such as air, etc.

[0017]The starting material of a sulfuric acid root support metallic oxide can be suitably chosen according to a desired sulfuric acid root support metallic oxide. A starting material may be prepared using a publicly known method, and a commercial item may be used for it. For example, when preparing sulfuric acid root support zirconia, zirconium hydroxide etc. can be illustrated as a starting material. Especially zirconium hydroxide can illustrate what it was not restricted, for example, was prepared from zirconium nitrate dihydrate, zirconium oxide chloride 8 hydrate, etc. When preparing a sulfuric acid root support titania, titanium hydroxide etc. can be illustrated as a starting material. Especially titanium hydroxide can illustrate what it was not

restricted, for example, was prepared from titanium tetraisopropoxide etc. When preparing the sulfuric acid root support tin oxide, tin hydroxide can be illustrated as a starting material. Tin hydroxide can illustrate what was prepared, for example from tin tetrachloride 5 hydrate, octylic acid tin, etc.

[0018] Calcination temperature can be suitably chosen according to a desired sulfuric acid root support metallic oxide. Generally the calcination temperature in the case of preparing sulfuric acid root support zirconia is about 500-700 **, and its about 550-650 ** is desirable. Generally the preparation temperature in the case of preparing a sulfuric acid root support titania is about 450-650 **, and is desirable. [of about 500-600 **] The calcination temperature in the case of preparing the sulfuric acid root support tin oxide is about 450-650 **, and its about 500-600 ** is desirable.

[0019] The case where sulfuric acid root support zirconia is prepared from zirconium nitrate dihydrate is mentioned as an example, and a preparing method is explained more concretely. If concentrated ammonia water is added until it becomes pH seven to about eight in zirconium nitrate dihydrate solution, zirconium hydroxide deposits. In the obtained zirconium hydroxide, a washing and ** exception may process desiccation etc. if needed. Under oxidizing atmospheres, such as air, zirconium hydroxide is continuously processed contact, immersion, etc. and calcinated to dilute sulfuric acid at about 500-700 **.

[0020] The synthetic powder used in the synthetic method of this invention will not be limited especially if it is a compound which generates formaldehyde under formaldehyde and/or a reaction condition. As a compound which generates formaldehyde under a reaction condition, a 1,3,5-trioxane, paraformaldehyde, alpha-polyoxymethylene, tetra oxane, etc. can be illustrated, for example. One sort may be independently used for these compounds, and they may use two or more sorts together. Although the quantity in particular of the synthetic powder used for a reaction is not limited, it is usually about 0.5-50 mmol in formaldehyde conversion to 1 g of sulfuric acid root support metal oxide catalysts, and is about 1-5 mmol preferably.

[0021] In the synthetic method of this invention, acetoxyacetic acid composition is attained by adding optimum dose of acetic acid and/or acetic anhydrides in a reaction medium. As opposed to the number of mols of the formaldehyde whose addition of acetic acid and/or an acetic anhydride is synthetic powder (the number of mols which was converted at formaldehyde in the case of the compound which generates formaldehyde under a reaction condition), usually, the 100 time mol grade from equimolar -- it is a five to 20 time mol grade preferably.

[0022] Although the reaction medium used by this invention cannot be concerned and can be used for polarity and non-polarity, acetoxyacetic acid is obtained with higher yield by using a solvent with fixed polarity. As a reaction medium, aromatic hydrocarbon, such as aliphatic

hydrocarbon, such as halogenated aromatic hydrocarbon, such as halogenated aliphatic hydrocarbon, such as chloroform and dichloromethane, and chlorobenzene, hexane, cyclohexane, and a methylcyclohexane, and benzene, etc. can be illustrated, for example. As a reaction medium, halogenated aliphatic hydrocarbon, such as chloroform and dichloromethane, is preferred in these. One sort may be independently used for a reaction medium, and it may use two or more sorts together.

[0023] Although the reaction pressure in particular in the synthetic method of this invention is not limited, generally it is a 10 - 100 kg/cm² grade as a carbon monoxide partial pressure, and is a 30 - 60 kg/cm² grade preferably.

[0024] Although reaction temperature in particular is not limited, generally it is about 100-170 **, and is about 130-150 ** preferably.

[0025] this invention method can be enforced as follows, for example. After putting formaldehyde, a reaction medium, acetic acid and/or an acetic anhydride, and a sulfuric acid root support metallic oxide into autoclave and purging with carbon monoxide if needed, the carbon monoxide of a predetermined pressure is introduced. What was diluted with inactive gas, such as rare gas and nitrogen, may be used for the carbon monoxide to introduce. Stirring, temperature up is carried out and it is made to react preferably fixed time to a predetermined temperature for about 1 to 4 hours. The mixed liquor of acetoxyacetic acid and a solvent is obtained after ending reaction by a ** exception carrying out the sulfuric acid root support oxide which is a catalyst from a reaction mixture. although the total pressure in particular of a reaction is not restricted -- usually -- 10 kg/cm² - a 150 kg/cm² grade -- they are 30 kg/cm² - a 70 kg/cm² grade preferably.

[0026] Separation of the output from mixed liquor can be performed using publicly known methods, such as extraction and recrystallization. Specifically, the following procedures can be illustrated. If decompression runoff of the reaction medium is carried out from the obtained filtrate after removing a sulfuric acid root support metallic oxide by filtering a reaction mixture, the oil containing an object will be obtained. An object is separable by presenting methods, such as preparative gas chromatography, preparative isolation high performance chromatography, and distillation under reduced pressure, with the obtained oil.

[0027] It is thought with the synthetic method of this invention that acetoxyacetic acid generates as follows. According to a sulfuric acid root support metal oxide catalyst, formaldehyde is changed into a hydroxymethyl cation, and when acetic acid or the acetic anhydride which exists in carbon monoxide and the system of reaction continuously reacts, it gives acetoxyacetic acid of output. The reaction formula in the case of reacting the bottom of existence of a sulfuric acid root support metal oxide catalyst to the formula 1, making carbon monoxide and acetic acid react to formaldehyde, and compounding acetoxyacetic acid is shown.

[0028]

[Formula 1]



[0029]

[Effect of the Invention] According to this invention, acetoxyacetic acid can be selectively obtained with high yield under milder temperature and pressure conditions.

[0030] According to this invention, acetoxyacetic acid can be obtained to ** high yield, without using strong acid and the expensive solid acid of a fluid by using a sulfuric acid root support metallic oxide composition being easy and comparatively cheap as a catalyst.

[0031] Since the catalyst of this invention is solid super-strong acid, separation of the catalyst from output is easy for it. Therefore, the synthetic method of more economical acetoxyacetic acid can be provided.

[0032]

[Example] Hereafter, an example explains this invention in detail.

[0033] The aqueous ammonia solution was added 25% until it dissolved 200 g of example 1 zirconium-nitrate dihydrate in the water of 5L and was set to pH 8. After the water (50-60 ** warm water) of 3L washed the depositing solid, 115 g of zirconium hydroxide was obtained by a ** exception's carrying out a solid and drying it at 100 ** for 24 hours. It was air-dry overnight, after contacting 30 ml of 1N sulfuric acid to 2 g of zirconium hydroxide on a filter paper. After putting this into the glass sample pipe and calcinating at 600 ** for 3 hours, sulfuric acid root support zirconia was obtained by carrying out the sealed tube at the time of heat.

[0034] After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2 g of zirconium hydroxide, 1,3,5-trioxane 5mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. The glass tube which carried out the sealed tube of the sulfuric acid root support zirconia exploded by this pressure. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 ** for 3 hours.

[0035] The ** exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. Distillation under reduced pressure of the filtrate was carried out, and it was condensed. What diluted a part of this concentrate with the solvent was used for the following analysis. Gas chromatography (GC), gas chromatography mass (GC-MS) analysis, and NMR measurement were performed. As a result, the main output was identified acetoxyacetic acid. GC analysis which used n-heptadecane for the internal standard substance performed a fixed

quantity of acetoxyacetic acid, and it checked that the yield was 60%. [0036] As example 2 catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide, 1,3,5-trioxane 5mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 110 ** for 3 hours.

[0037] The ** exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 13%.

[0038] As example 3 catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide, 1,3,5-trioxane 1.7mmol, 50 ml of cyclohexane, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50kg[/cm]² was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 ** for 3 hours.

[0039] The ** exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 3.5%.

[0040] As example 4 catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide, 1,3,5-trioxane 1.7mmol, 50 ml of benzene, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 ** for 3 hours.

[0041] The ** exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 3.0%.

[0042] As example 5 catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide, 1,3,5-trioxane 1.7mmol, 50 ml of chlorobenzene, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 ** for 3 hours.

[0043] The ** exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 13%.

[0044] As example 6 catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide, 1,3,5-

trioxane 5mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic anhydride 5mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 ** for 3 hours.

[0045]The ** exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 33%.

[0046]As example 7 catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. The sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide to autoclave, After putting in 5mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic acid 50mmol by formaldehyde conversion and purging paraformaldehyde with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50kg/[cm]² was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 ** for 3 hours.

[0047]The ** exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 32%.

[0048]Composition of acetoxyacetic acid was tried without using comparative example 1 reaction medium. As a catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting into autoclave sulfuric acid root support zirconia and 1,3,5-trioxane 5mmol and acetic acid 50mmol which were prepared from 2g of zirconium hydroxide and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 ** for 3 hours.

[0049]The ** exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that acetoxyacetic acid was not generating at all.

[0050]145 ml of example 8 titanium tetraisopropoxide was put into the water of 2L, and 125 ml of nitric acid was added 60% continuously. In addition, the water of 5L washed the depositing solid until the aqueous ammonia solution was set to pH 8 25%. 43 g of titanium hydroxide was obtained by drying the obtained solid at 100 ** for 24 hours. It was air-dry overnight, after contacting 30 ml of 1N sulfuric acid on a filter paper to the titanium hydroxide 2g. After putting this into the glass tube and calcinating at 550 ** for 3 hours, the sulfuric acid root support titania was obtained by carrying out the sealed tube.

[0051]After putting the sulfuric acid root support titania prepared from the titanium hydroxide 2g, 1,3,5-trioxane 1.7mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. The glass sample pipe which carried out the sealed tube of the sulfuric acid root support titania exploded with this pressure. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150

** for 3 hours.

[0052]The ** exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 31%.

[0053]The example 9 tin-tetrachloride 5 hydrate 50g was dissolved in the water of 1L, and the aqueous ammonia solution was added 25% until it was set to pH 9.5-10. After the water of 5L washed the depositing solid, 13 g of tin hydroxide was obtained by a ** exception's carrying out a solid and drying it at 100 ** for 24 hours. The dipping of the tin hydroxide 2g and 30 ml of the 6N sulfuric acid was stirred and carried out for 30 minutes in the beaker. After the ** exception's having carried out the solid, putting into the glass tube what was air-dried overnight and calcinating at 550 ** for 3 hours, the sulfuric acid root support tin oxide was obtained by carrying out the sealed tube.

[0054]After putting the sulfuric acid root support tin oxide prepared from the tin hydroxide 2g, 1,3,5-trioxane 1.7mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 ** for 3 hours.

[0055]The ** exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, the yield of acetoxyacetic acid which is the main output checked that it was 48%.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(2) 公開特許公報 (A)

(1) 特許出願公開番号

特開2001-335538

(P2001-335538A)

(3) 公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51) Int.Cl ¹	識別記号	P I	テクノロジー(参考)
C 07 C 67/44		C 07 C 67/44	4 G 0 6 9
B 01 J 27/053		B 01 J 27/053	Z 4 H 0 0 6
C 07 C 69/14		C 07 C 69/14	4 H 0 3 9
# C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00	3 0 0

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-155737(P2000-155737)	(71) 出願人 301000011 経済産業省農業技術総合研究所長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日 平成12年5月26日 (2000.5.26)	(72) 発明者 柏馬 芳枝 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
	(72) 発明者 森 一 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
	(72) 発明者 森 彩 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫酸根担持金属酸化物を触媒とするアセトキシ酢酸の合成法

(57) 【要約】

【課題】より簡易に、より穏和な条件下において、経済的にアセトキシ酢酸を合成する方法を提供する。

【解決手段】アセトキシ酢酸の合成法において、硫酸根担持金属酸化物の存在下、ホルムアルデヒドおよび/または反応条件下においてホルムアルデヒドを生成する化合物に、一酸化炭素と酢酸および/または無水酢酸とを反応媒体中において反応させることを特徴とするアセトキシ酢酸の合成法。

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/Tokujitu/tjcontenttrns.ipdl?N0000=21...1&N0347=&N0348=&N0349=&N0704=1E_N/;%3e%3c%3c%3c%3a%3a%3c7////////

(2)

特開2001-335538

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】アセトキシ酢酸の合成法において、硫酸根担持金属酸化物の存在下、ホルムアルデヒドおよび/または反応条件下においてホルムアルデヒドを生成する化合物に、一酸化炭素と酢酸および/または無水酢酸とを反応媒体中において反応させることを特徴とするアセトキシ酢酸の合成法。

【請求項2】硫酸根担持金属酸化物が、硫酸根担持ジルコニア、硫酸根担持チタニアおよび硫酸根担持酸化スズからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載のアセトキシ酢酸の合成法。

【請求項3】反応媒体が、ハロゲン化脂肪族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1または2に記載のアセトキシ酢酸の合成法。

【請求項4】硫酸根担持ジルコニア、硫酸根担持チタニアおよび硫酸根担持酸化スズからなる群から選択される少なくとも1種からなるアセトキシ酢酸の合成用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アセトキシ酢酸(アセチルグリコール酸)の合成法に関する。

【0002】

【従来の技術】アセトキシ酢酸は、農薬や表面処理剤など様々な化学製品を製造する際に合成原料として用いられており、化学工業において重要な化合物である。

【0003】アセトキシ酢酸を合成する方法としては、グリコール酸エチルと酢酸をベンゼン中で少量の硫酸とともに加熱して、生じた水と酢酸エチルを除去し合成する方法(Beilstein, 3, 233)、アルカリ金属ヨウ化物、金属酸化物または金属酢酸塩、ヨウ素の三成分共存下で、酢酸と酸素ガスを高温高圧下で反応させる方法(特開昭56-63941号公報)などがある。

【0004】前者の方法は、原料のグリコール酸エチルは刺激性で引火性のある物質なので、取り扱いが容易でなく、また高価である。後者の方法では、三成分を共存させないと触媒能を發揮しないので使用する試薬数が多くなり触媒と生成物との分離操作が繁雑となること、コスト高にもなること、生成物であるアセトキシ酢酸の収率が低いこと(実施例におけるアセトキシ酢酸の収率:1%)などの問題点がある。従って、これらの方法は、工業的に優れた方法とは言えない。

【0005】特開平11-147042号公報には、「脂肪族アルデヒドと一酸化炭素とを触媒として $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が少なくとも10以上モルデナイトを用い、反応媒体中で反応させヒドロキシカルボン酸誘導体を得ることを特徴とするヒドロキシカルボン酸誘導体の製造方法」が

る。

【0006】しかし、この方法では、反応温度が100~300°C、高い収率を得るには特に170~200°Cという高い温度が必要である。一酸化炭素のような毒性の高い気体を用いる場合、反応条件は緩和であることが好ましい。さらに、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比の高いハイシリカタイプのモルデナイトは、通常のモルデナイトと比べて非常に高価である。

【0007】以上のように、上記公報に記載されている方法は、安全性、経済性などの点で問題があった。

【0008】この様に従来のアセトキシ酢酸合成法は、反応液からの触媒や目的生成物の分離が困難であったり、過酷な反応条件が必要であったり、原料や触媒が高価であるなどの問題点を有していた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来法の問題点を解決し、より簡易に、より緩和な条件下において、経済的にアセトキシ酢酸を合成する方法を提供することを主な目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、比較的安価で合成が容易な特定の触媒を用いることなどにより、緩和な反応条件下においてもアセトキシ酢酸を良好な収率で合成し得る方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、下記のアセトキシ酢酸の合成法およびアセトキシ酢酸の合成用触媒に係る。

1. アセトキシ酢酸の合成法において、硫酸根担持金属酸化物の存在下、ホルムアルデヒドおよび/または反応条件下においてホルムアルデヒドを生成する化合物に、一酸化炭素と酢酸および/または無水酢酸とを反応媒体中において反応させることを特徴とするアセトキシ酢酸の合成法。

2. 硫酸根担持金属酸化物が、硫酸根担持ジルコニア、硫酸根担持チタニアおよび硫酸根担持酸化スズからなる群から選択される少なくとも1種である上記1に記載のアセトキシ酢酸の合成法。

3. 反応媒体が、ハロゲン化脂肪族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素からなる群から選択される少なくとも1種である上記1または2に記載のアセトキシ酢酸の合成法。

4. 硫酸根担持ジルコニア、硫酸根担持チタニアおよび硫酸根担持酸化スズからなる群から選択される少なくとも1種からなるアセトキシ酢酸の合成用触媒。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係るアセトキシ酢酸の合成法は、アセトキシ酢酸の合成法において、硫酸根担持金属酸化物の存在下、ホルムアルデヒドおよび/または

中で反応させヒドロキシカルボン酸誘導体を得ることを特徴とするヒドロキシカルボン酸誘導体の製造方法」が開示されている。上記公報には、ヒドロキシカルボン酸としてアセトキシ酢酸が合成できることが開示されてい

成法は、アセトキシ酢酸の合成法において、硫酸銀担持金属性化物の存在下、ホルムアルデヒドおよび/または反応条件下においてホルムアルデヒドを生成する化合物に、一酸化炭素と酢酸および/または無水酢酸とを反応

(3)

特開2001-335538

3

媒体中において反応させることを特徴とする。

【0013】アセトキシ酢酸の合成用触媒として用いる硫酸根担持金属酸化物は、特に制限されず、例えば、硫酸根担持ジルコニア、硫酸根担持チタニア、硫酸根担持酸化スズなどを例示することができる。

【0014】硫酸根担持金属酸化物における硫酸根の担持量は、特に制限されないが、金属酸化物に対して、硫黄換算で通常0.5~10重量%程度、好ましくは1~5重量%程度である。

【0015】硫酸根担持金属酸化物の比表面積は、特に制限されないが、BET法による測定値として、通常50~150m²/g程度、好ましくは80~120m²/g程度である。

【0016】硫酸根担持金属酸化物は、公知の方法によって調製したものを用いてもよく、市販品を用いても良い。硫酸根担持金属酸化物は、例えば、Appl. Catal. A, 146(1996), 3-32に記載されている方法などを用いて調製することができる。具体的には、出発物質を希硫酸で処理し、空気などの酸化雰囲気下において焼成する方法などによって調製することができる。

【0017】硫酸根担持金属酸化物の出発物質は、所望の硫酸根担持金属酸化物に応じて適宜選択することができる。出発物質は、公知の方法を用いて調製してもよく、市販品を用いてもよい。例えば、硫酸根担持ジルコニアを調製する場合は、出発物質として、水酸化ジルコニウムなどを例示できる。水酸化ジルコニウムは、特に制限されず、例えば硝酸ジルコニウム二水和物、塩化酸化ジルコニウム八水和物などから調製したものなどを例示できる。硫酸根担持チタニアを調製する場合は、出発物質として、水酸化チタンなどを例示できる。水酸化チタンは、特に制限されず、例えばチタンテトライソプロポキシドなどから調製したものなどを例示できる。硫酸根担持酸化スズを調製する場合は、出発物質として、水酸化スズを例示することができる。水酸化スズは、例えば四塩化スズ五水和物、オクチル酸スズなどから調製したものなどを例示できる。

【0018】焼成温度は、所望の硫酸根担持金属酸化物に応じて適宜選択することができる。硫酸根担持ジルコニアを調製する場合の焼成温度は、一般に500~700°C程度であり、550~650°C程度が望ましい。硫酸根担持チタニアを調製する場合の調製温度は、一般に450~650°C程度であり、500~600°C程度が望ましい。硫酸根担持酸化スズを調製する場合の焼成温度は、450~650°C程度であり、500~600°C程度が望ましい。

【0019】硝酸ジルコニウム二水和物から硫酸根担持ジルコニアを調製する場合を例に挙げて、調製方法をより具体的に説明する。硝酸ジルコニウム二水和物水溶液にpH7~8程度になるまで濃アンモニア水を加えると、水酸化ジルコニウムが析出する。得られた水酸化ジルコニ

(3)

特開2001-335538

4

清などの処理を施し、続いて空気などの酸化雰囲気下において500~700°C程度で焼成する。

【0020】本発明の合成法において用いる合成原料は、ホルムアルデヒドおよび/または反応条件下においてホルムアルデヒドを生成する化合物であれば特に限定されない。反応条件下においてホルムアルデヒドを生成する化合物としては、例えば、1,3,5-トリオキサン、パラホルムアルデヒド、α-ボリオキシメチレン、テトラオキサンなどを例示できる。これらの化合物は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。反応に使用する合成原料の量は、特に限定されないが、硫酸根担持金属酸化物触媒1gに対して、ホルムアルデヒド換算で通常0.5~5mmol程度であり、好ましくは1~5mmol程度である。

【0021】本発明の合成法においては、反応媒体中に適量の酢酸および/または無水酢酸を添加することによってアセトキシ酢酸合成が可能となる。酢酸および/または無水酢酸の添加量は、合成原料であるホルムアルデヒドのモル数(反応条件下においてホルムアルデヒドを生成する化合物の場合にはホルムアルデヒドに換算したモル数)に対して、通常等モルから100倍モル程度、好ましくは5~20倍モル程度である。

【0022】本発明で使用される反応媒体は、極性、非極性に関わらず使用できるが、一定の極性を持つ溶媒を使用することによって、より高い収率でアセトキシ酢酸が得られる。反応媒体として、例えば、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハログン化脂肪族炭化水素、クロロベンゼン等のハログン化芳香族炭化水素、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂防族炭化水素、ベンゼン等の芳香族炭化水素などを例示することができる。反応媒体としては、これらの中では、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハログン化脂肪族炭化水素が好ましい。反応媒体は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0023】本発明の合成法における反応圧力は、特に限定されるものではないが、一般に一酸化炭素分圧として10~100kg/cm²程度であり、好ましくは30~60kg/cm²程度である。

【0024】反応温度は特に限定されるものではないが、一般に100~170°C程度であり、好ましくは130~150°C程度である。

【0025】本発明方法は、例えば以下のようにして実施することができる。オートクレーブにホルムアルデヒド、反応媒体、酢酸および/または無水酢酸並びに硫酸根担持金属酸化物を入れ、必要に応じて一酸化炭素をバージした後、所定の圧力の一酸化炭素を導入する。導入する一酸化炭素は、希ガス、窒素などの不活性ガスで希釈したものを使ってもよい。繰り返しながら所定の温度を

にpH7～8程度になるまで濃アンモニア水を加えると、水酸化ジルコニウムが析出する。得られた水酸化ジルコニウムには、必要に応じて、洗浄、精別、乾燥などの処理をしててもよい。水酸化ジルコニウムを希硫酸に接触、複

する一酸化炭素は、希ガス、窒素などの不活性ガスで希釈したものを用いてもよい。搅拌しながら所定の温度まで昇温し、一定の時間、好ましくは1～4時間程度反応させる。反応終了後、反応混合物から触媒である硫酸根

(4)

特開2001-335538

5

担持酸化物を分離することにより、アセトキシ酢酸及び液体の混合液が得られる。反応の全圧は、特に制限されないが、通常 $10\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 150\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは $30\text{k}\text{g}/\text{cm}^2 \sim 70\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度である。

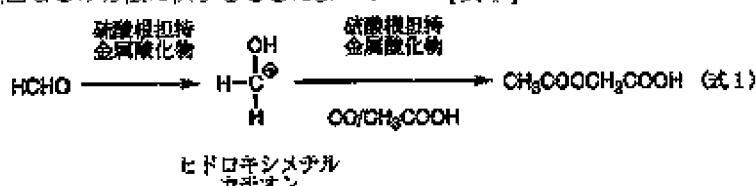
【0026】混合液からの生成物の分離は、抽出、再結晶などの公知の方法を用いて行うことができる。具体的には、以下のような手順を示すことができる。反応混合物をろ過することにより硫酸根担持金属酸化物を除去した後、得られた溶液から反応媒体を減圧流去すると、目的物を含む油状物質が得られる。得られた油状物質を分取ガスクロマトグラフィー、分取高速液体クロマトグラフィー、減圧蒸留などの方法に供することによ

*り、目的物を分離することができる。

【0027】本発明の合成法では、以下のようにしてアセトキシ酢酸が生成すると考えられる。硫酸根担持金属酸化物触媒によって、ホルムアルデヒドはヒドロキシメチルカチオンに変換され、続いて一酸化炭素と反応系中に存在する酢酸あるいは無水酢酸が反応することにより、生成物のアセトキシ酢酸を与える。式1に、硫酸根担持金属酸化物触媒の存在下、ホルムアルデヒドに一酸化炭素と酢酸とを反応させてアセトキシ酢酸を合成する場合の反応式を示す。

【0028】

【式1】



【0029】

【発明の効果】本発明によれば、より穏和な温度・圧力条件下でアセトキシ酢酸を選択的にかつ高収率で得ることができる。

【0030】本発明によれば、触媒として、合成が容易であって、比較的安価な硫酸根担持金属酸化物を用いることにより、液体の強酸や高価な固体酸を使用することなく、アセトキシ酢酸を選択的かつ高収率に得ることができる。

【0031】本発明の触媒は、固体超強酸であるので、生成物からの触媒の分離が容易である。よって、より経済的なアセトキシ酢酸の合成法を提供できる。

【0032】

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳細に説明する。

【0033】実施例1

硝酸ジルコニア 200g を 5l の水に溶解し $\text{pH}8$ になるまで 25% アンモニア水溶液を加えた。析出した固体を 3l の水($50\sim 60^\circ\text{C}$ の温水)で洗浄した後、固体をろ別し、 100°C で 24 時間乾燥させることにより、 115g の水酸化ジルコニアを得た。水酸化ジルコニア 2g に 1N 硫酸 30mL をろ紙上で接触させた後、一晩風乾した。これをガラス試料管に入れ、 600°C で 3 時間焼成した後、熱時に封管することにより硫酸根担持ジルコニアを得た。

【0034】オートクレープに、水酸化ジルコニア 2g より調製した硫酸根担持ジルコニア、 $1,3,5$ -トリオキサン 5mmol 、シクロロメタン 50mL および酢酸 50mmol を入れ、一酸化炭素でバージした後、 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ の一酸化炭素を導入した。硫酸根担持ジルコニアを封管したガラス管は、この圧力を破裂した。攪拌しながら、 150°C まで昇温し、 3 時間反応させた。

媒で希釈したものを以下の分析に用いた。ガスクロマト

20 グラフィー(GC)、ガスクロマトグラフィー質量(CC-MS)分析およびNMR測定を行った。その結果、主生成物はアセトキシ酢酸と同定された。内部標準物質に n -ヘプタデカンを用いたGC分析によりアセトキシ酢酸の定量を行い、その収率が 60% であることを確認した。

【0036】実施例2

触媒として、実施例1と同様に調製した硫酸根担持ジルコニアを用いた。オートクレープに水酸化ジルコニア 2g から調製した硫酸根担持ジルコニア、 $1,3,5$ -トリオキサン 5mmol 、シクロロメタン 50mL および酢酸 50mmol を入れ、一酸化炭素でバージした後、 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ の一酸化炭素を導入した。攪拌しながら、 110°C まで昇温し、 3 時間反応させた。

【0037】反応終了後、反応混合物と触媒とをろ別した。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であるアセトキシ酢酸の収率が 13% であることを確認した。

【0038】実施例3

触媒として、実施例1と同様に調製した硫酸根担持ジルコニアを用いた。オートクレープに水酸化ジルコニア 2g から調製した硫酸根担持ジルコニア、 $1,3,5$ -トリオキサン 1.7mmol 、シクロヘキサン 50mL および酢酸 50mmol を入れ、一酸化炭素でバージした後、 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ の一酸化炭素を導入した。攪拌しながら、 150°C まで昇温し、 3 時間反応させた。

【0039】反応終了後、反応混合物と触媒とをろ別した。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であるアセトキシ酢酸の収率が 3.5% であることを確認した。

【0040】実施例4

は、この圧力で破裂した。攪拌しながら、150°Cまで昇
温し、3時間反応させた。

【0035】反応終了後、反応混合物と触媒をろ別し
た。ろ液を減圧蒸留し濃縮した。この濃縮液の一部を溶

た。

【0040】実施例4

触媒として、実施例1と同様に調製した硫酸根鉱持シル
コニアを用いた。オートクレーブに水酸化ジルコニウム

50

2gから調製した硫酸根担持シリコニア、1,3,5-トリオキサン1.7mmol、ベンゼン50mlおよび酢酸50mmolを入れ、一酸化炭素でバージした後、50kg/cm²の一酸化炭素を導入した。攪拌しながら、150°Cまで昇温し、3時間反応させた。

【0041】反応終了後、反応混合物と触媒とをろ別した。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であるアセトキシ酢酸の収率が3.0%であることを確認した。

【0042】実施例5

触媒として、実施例1と同様に調製した硫酸根担持シリコニアを用いた。オートクレーブに水酸化シリコニウム2gから調製した硫酸根担持シリコニア、1,3,5-トリオキサン1.7mmol、クロロベンゼン50mlおよび酢酸50mmolを入れ、一酸化炭素でバージした後、50kg/cm²の一酸化炭素を導入した。攪拌しながら、150°Cまで昇温し、3時間反応させた。

【0043】反応終了後、反応混合物と触媒とをろ別した。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であるアセトキシ酢酸の収率が13%であることを確認した。

【0044】実施例6

触媒として、実施例1と同様に調製した硫酸根担持シリコニアを用いた。オートクレーブに水酸化シリコニウム2gから調製した硫酸根担持シリコニア、1,3,5-トリオキサン5mmol、ジクロロメタン50mlおよび無水酢酸50mmolを入れ、一酸化炭素でバージした後、50kg/cm²の一酸化炭素を導入した。攪拌しながら、150°Cまで昇温し、3時間反応させた。

【0045】反応終了後、反応混合物と触媒とをろ別した。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であるアセトキシ酢酸の収率が33%であることを確認した。

【0046】実施例7

触媒として、実施例1と同様に調製した硫酸根担持シリコニアを用いた。オートクレーブに水酸化シリコニウム2gから調製した硫酸根担持シリコニア、バラホルムアルデヒドをホルムアルデヒド換算で5mmol、ジクロロメタン50mlおよび酢酸50mmolを入れ、一酸化炭素でバージした後、50kg/cm²の一酸化炭素を導入した。攪拌しながら、150°Cまで昇温し、3時間反応させた。

【0047】反応終了後、反応混合物と触媒とをろ別した。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であるアセトキシ酢酸の収率が32%であることを確認した。

【0048】比較例1

反応媒体を用いずにアセトキシ酢酸の合成を試みた。触媒として、実施例1と同様に調製した硫酸根担持シリコニアを用いた。オートクレーブに水酸化シリコニウム2g

から調製した硫酸根担持シリコニア、1,3,5-トリオキサン5mmolおよび酢酸50mmolを入れ、一酸化炭素でバージした後、50kg/cm²の一酸化炭素を導入した。攪拌しながら、150°Cまで昇温し、3時間反応させた。

【0049】反応終了後、反応混合物と触媒とをろ別した。実施例1と同様の分析を行った結果、アセトキシ酢酸が全く生成していないことを確認した。

【0050】実施例8

チタンテトライソプロポキシド145mlを2Lの水に入れ、続いて60%硝酸を125ml加えた。25%アンモニア水溶液をpH8になるまで加え、析出した固体を5Lの水で洗浄した。得られた固体を100°Cで24時間乾燥させることにより43gの水酸化チタンを得た。水酸化チタン2gに対して1N硫酸30mlをろ紙上で接触させた後、一晩原乾した。これをガラス管に入れ、550°Cで3時間焼成した後、封管することにより硫酸根担持チタニアを得た。

【0051】オートクレーブに、水酸化チタン2gから調製した硫酸根担持チタニア、1,3,5-トリオキサン1.7mmol、ジクロロメタン50mlおよび酢酸50mmolを入れ、一酸化炭素でバージした後、50kg/cm²の一酸化炭素を導入した。硫酸根担持チタニアを封管したガラス試験管は、この圧力によって破裂した。攪拌しながら、150°Cまで昇温し、3時間反応させた。

【0052】反応終了後、反応混合物と触媒とをろ別した。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であるアセトキシ酢酸の収率が31%であることを確認した。

【0053】実施例9

四塩化スズ五水和物50gを1Lの水に溶解し、pH9.5~10になるまで25%アンモニア水溶液を加えた。析出した固体を5Lの水で洗浄した後、固体をろ別し、100°Cで24時間乾燥させることにより、13gの水酸化スズを得た。水酸化スズ2gと6N硫酸30mlをビーカー中に攪拌して30分間浸せきした。固体をろ別し、一晩原乾したものガラス管に入れ、550°Cで3時間焼成した後、封管することにより硫酸根担持酸化スズを得た。

【0054】オートクレーブに、水酸化スズ2gから調製した硫酸根担持酸化スズ、1,3,5-トリオキサン1.7mmol、ジクロロメタン50mlおよび酢酸50mmolを入れ、一酸化炭素でバージした後、50kg/cm²の一酸化炭素を導入した。攪拌しながら、150°Cまで昇温し、3時間反応させた。

【0055】反応終了後、反応混合物と触媒とをろ別した。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であるアセトキシ酢酸の収率が48%であることを確認した。

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/tjcontenttrns.ipdl?N0000=21&N0400=i...&N0347=&N0348=&N0349=&N0704=1E_N/;%3e%3c%3c%3c%3a%3a%3c7////////

(6)

特開2001-335538

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B
BA05A BA05B BB04A BB04B
BB10A BB10B BC35A BC35B
BC50A BC50B BC51A BC51B
CB25 DA08 EA01Y FA01
FA02 FB09 FB14
4H006 AA02 AC21 AC48 BA55 BE40
KA32
4H039 CA66 CF30

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/tjcontenttrns.ipdl?N0000=21&N0400=i...&N0347=&N0348=&N0349=&N0704=1E_N/;%3e%3c%3c%3c%3a%3a%3c7////////